

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU ⁽¹¹⁾ 2 473 467 ⁽¹³⁾ C1ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C01F 5/34 \(2006.01\)](#)[C25C 3/04 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 27.05.2016)

(21)(22) Заявка: [2011120568/02](#), 20.05.2011(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.05.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.05.2011

(45) Опубликовано: [27.01.2013](#) Бюл. № 3(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2182999 C2, 20.05.2002. RU
2223348 C1, 10.02.2004. US 4563339 A,
07.01.1986. US 3067006 A, 04.12.1962.
GB1478864 A, 06.07.1977. ZA 9503916 A,
16.01.1996. EP 0279470 A1, 24.08.1988.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
ЦИС Т.В. Маркс

(72) Автор(ы):

Лебедев Владимир Александрович (RU),
Ширев Михаил Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАРНАЛЛИТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения карналлита из хлормagneйевых растворов. Способ включает их очистку и концентрирование, смешение с твердым калийхлорсодержащим отработанным электролитом. После смешения проводят обезвоживание путем нагрева смеси до содержания кристаллизационной воды 2-6 молей на 1 моль $KCl \cdot MgCl_2$ с выделением отходящих газов из зоны нагрева. Перед смешением отработанный электролит нагревают выделенными из зоны нагрева газами. При этом массовое отношение хлорида калия к хлориду магния в смеси поддерживают 0,78-0,83, а крупность отработанного электролита составляет менее 0,315 мм. Техническим результатом является упрощение и интенсификация процесса, повышение качества синтетического карналлита и снижение энергозатрат. 1 табл., 4 пр.

Изобретение относится к металлургии магния, в частности к способам получения хлормagneйевого сырья для последующей его переработки электролизом с получением магния, хлора и отработанного электролита.

Известен способ получения искусственного (обогащенного) карналлита путем перекристаллизации карналлитовой породы (Эйдензон М.А. Магний. М.: Металлургия, 1969, с.145). Это основной способ получения карналлита,

применяемый на российских калийных предприятиях (ОАО "Уралкалий" и ОАО "Сильвинит").

Извлеченная из шахт дробленая карналлитовая порода и горячий маточный раствор, содержащий около 32% $MgCl_2$, поступают на растворение, где интенсивно перемешиваются с нагревом до 110-120°C. Хлориды магния и калия переходят в раствор, примеси в осадок. После отделения от примесей раствор охлаждают с выделением кристаллов карналлита. Пульпу фильтруют с разделением карналлита и маточного раствора. Маточный раствор подогревают и возвращают на растворение карналлитовой породы. К недостаткам способа относятся значительные энергозатраты на нагрев оборотного раствора хлорида магния, громоздкое аппаратурно-технологическое оформление процесса.

Известен способ получения карналлита из растворов хлорида магния (Эйдензон М.А. Металлургия магния и других легких металлов. М.: Металлургия, 1974, с.21-22). Раствор хлорида магния очищают от примесей и упаривают до содержания в нем 31% $MgCl_2$. Концентрированный раствор смешивается в реакторе с пульпой отработанного электролита и/или хлорида калия. При охлаждении смеси из раствора выпадают кристаллы карналлита. После сгущения и центрифугирования получают карналлит, отправляемый на обезвоживание. Маточный раствор возвращают на упарку. Недостатком способа является наличие большого количества оборотного раствора, на нагрев которого необходимы значительные затраты тепла, а также наличие крупногабаритного занимающего значительные производственные площади оборудования.

Наиболее близким из известных аналогов к предлагаемому (прототипом) является (Пат.2182559 РФ "Способ получения карналлита из хлормagneйевых растворов" / А.А.Щелконогов, П.Г.Детков, Н.А.Мальцев, В.В.Тетерин, Ю.А.Ряпосов, А.И.Гулякин, Л.В.Мельников, Л.Н.Сабуров, М.А.Щелконогов, В.А.Киселев, В.В.Комков; опубл.20.05.2002). Согласно этому способу хлормagneйевый раствор очищают и концентрируют, смешивают с твердым калийхлорсодержащим реагентом (отработанным электролитом и/или хлористым калием), смесь обезвоживают до содержания кристаллизационной воды 2-6 молей на один моль $KCl \cdot MgCl_2$ с выделением газов из зоны нагрева при поддержании в карналлите массового соотношения $Mg:K$, равного 0,5-0,8, что соответствует отношению $KCl:MgCl_2$, равному 0,61-0,97.

Недостатками способа являются высокие энергозатраты и широкий интервал расхода хлорида калия, составляющий 78-124% от стехиометрически необходимого.

Задачей настоящего изобретения является снижение энергозатрат на нагрев исходных материалов, повышение качества карналлита, ускорение процесса синтеза.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе получения карналлита из хлормagneйевых растворов, включающем их очистку и концентрирование, смешение с твердым калийхлорсодержащим отработанным электролитом, обезвоживание смеси до содержания кристаллизационной воды 2-6 молей на 1 моль $KCl \cdot MgCl_2$ с выделением газов из зоны нагрева предложено отработанный электролит предварительно нагревать отходящими из горячей зоны аппарата газами, массовое отношение $KCl:MgCl_2$ поддерживать в пределах 0,78-0,83, а крупность отработанного электролита - менее 0,315 мм.

Предварительный нагрев отработанного электролита отходящими из горячей зоны аппарата газами (парами воды) позволяет утилизировать тепло отходящих паров воды с одновременным снижением энергозатрат на нагрев исходных материалов.

Массовое соотношение в реакционной смеси хлорида калия к хлориду магния, равное 0,78-0,83, что составляет 100-106% от стехиометрического соотношения компонентов в карналлите, обеспечивает высокое качество карналлита. Более высокое соотношение (свыше 0,83) ведет к повышенному содержанию свободной фазы хлористого калия в продукте, более низкое (менее 0,78) приводит к неполному связыванию хлористого магния в карналлит.

Крупность отработанного электролита, используемого в процессе в качестве хлоркалиевого реагента, менее 0,315 мм, что позволяет сократить время процесса растворения электролита и предотвратить попадание королек металлического магния в реакционную смесь и далее в продукт.

При осуществлении изобретения достигается снижение энергозатрат на нагрев исходных материалов, а также за счет сокращения времени процесса растворения. К тому же наблюдается улучшение качества продукта за счет необходимого соотношения $KCl/MgCl_2$ в реакционной смеси, а также за счет исключения попадания в продукт металлического магния, концентрирующегося во фракции +0,315 мм.

Примеры осуществления способа

Пример 1. 100 кг концентрированного хлормagneйевого раствора, содержащего, мас. %: $MgCl_2$ - 31,9; KCl - 1,0; $NaCl$ - 1,0; H_2O - 66,1 смешали с 37 кг твердого отработанного электролита магниевых электролизеров с крупностью частиц 1,0 мм и следующим составом, мас. %: $MgCl_2$ - 3,5; KCl - 69,5; $NaCl$ - 21,7; примеси - 2,3.

Массовое отношение $KCl/MgCl_2$ в реакционной смеси составляет 0,8. При постоянном перемешивании смесь нагревают до 130°C. Упаривание и сушка ведется до содержания 6 молей кристаллизационной воды на 1 моль $KCl \cdot MgCl_2$. Получили 106,4 кг карналлита, содержащего, мас. %: $MgCl_2$ - 30,3; KCl - 24,3; $NaCl$ - 8,2; H_2O - 35,4; примеси - 1,8. В процессе упаривания и сушки выделилось 27,3 кг водяного пара, который направили на нагрев свежих порций отработанного электролита. Имеет место неполное растворение частиц отработанного электролита, в связи с этим время его растворения (и всего процесса) увеличивается. К тому же в продукте наблюдается повышенное содержание примесей.

Пример 2. Условия проведения опыта аналогичны таковым в примере 1, за исключением того что взяли 34 кг твердого отработанного электролита магниевых электролизеров с крупностью частиц 0,315 мм и следующим составом, мас. %: $MgCl_2$ - 3,7; KCl - 69,8; $NaCl$ - 21,8; примеси - 1,7. Массовое отношение $KCl/MgCl_2$ в реакционной смеси составляет 0,74. Получили 103,5 кг карналлита, содержащего, мас. %: $MgCl_2$ - 31,5; KCl - 23,1; $NaCl$ - 8,1; H_2O - 36,6; примеси - 0,7. В процессе упаривания и сушки выделилось 27,0 кг водяного пара, который направили на нагрев свежих порций отработанного электролита. В продукте содержится свободная фаза бишофита (таблица), что показывает на недостаточное количество хлористого калия для его связывания в карналлит. Растворение отработанного электролита происходит примерно в 1,5 раза быстрее по сравнению с примером 1.

Пример 3. Условия проведения опыта аналогичны таковым в примере 2, за исключением того что взяли 40 кг твердого отработанного электролита. Массовое отношение $KCl/MgCl_2$ в реакционной смеси составляет 0,87. Получили 108,5 кг карналлита, содержащего, мас. %: $MgCl_2$ - 29,4; KCl - 26,0; $NaCl$ - 8,9; H_2O - 34,6; примеси - 1,1. В процессе упаривания и сушки выделилось 26,5 кг водяного пара, который направили на нагрев свежих порций отработанного электролита. Результаты рентгенофазового анализа показывают присутствие в продукте большого количества свободных фаз хлористого калия и натрия, количество фазы карналлита снижено.

Пример 4. 100 кг концентрированного хлормagneйевого раствора, содержащего, мас. %: $MgCl_2$ - 31,9; KCl - 1,0; $NaCl$ - 1,0; H_2O - 66,1 смешали с 37 кг твердого отработанного электролита магниевых электролизеров с крупностью частиц 0,315 мм и следующим составом, мас. %: $MgCl_2$ - 3,7; KCl - 69,8; $NaCl$ - 21,8; примеси - 1,7.

Массовое отношение $KCl/MgCl_2$ в реакционной смеси составляет 0,81. При постоянном перемешивании смесь нагревают до 130°C. Упаривание и сушка ведется до содержания 6 молей кристаллизационной воды на 1 моль $KCl \cdot MgCl_2$. Получили 108,3 кг карналлита, содержащего, мас. %: $MgCl_2$ - 30,7; KCl - 24,7; $NaCl$ - 8,1; H_2O - 35,9; примеси - 0,5. В процессе упаривания и сушки выделилось 25,3 кг водяного пара, который направили на нагрев свежих порций отработанного электролита.

Таблица				
Результаты рентгенофазового анализа по основным фазам продукта, мас. %.				
Пример/Фаза	Карналлит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	Бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	Хлористый калий (KCl)	Хлористый натрий ($NaCl$)
1	80	5	4	6
2	78	9	1	7
3	76	3	7	10
4	85	2	2	8

Видно, что при отношении $KCl:MgCl_2$ менее 0,78 (пример 2) в продукте наблюдается повышенное содержание бишофита. При отношении $KCl:MgCl_2$ больше 0,83 (пример 3) в карналлите содержится повышенное содержание хлоридов калия и натрия. Максимальный выход карналлита и его качество получены в примере 4 при отношении $KCl:MgCl_2$, равном 0,81, что соответствует середине рекомендуемого интервала 0,78-0,83.

Способ получения карналлита из хлормagneйевых растворов, включающий их очистку и концентрирование, смешение с твердым калийхлорсодержащим отработанным электролитом, обезвоживание путем нагрева смеси до содержания кристаллизационной воды 2-6 молей на 1 моль $KCl \cdot MgCl_2$ с выделением отходящих газов из зоны нагрева, отличающийся тем, что перед смешением отработанный электролит нагревают выделенными из зоны нагрева газами, причем массовое отношение хлорида калия к хлориду магния в смеси поддерживают 0,78-0,83, при этом используют отработанный электролит крупностью менее 0,315 мм.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **21.05.2013**

Дата публикации: [20.04.2014](#)